

0002997447

WPI ACC NO: 1984-083727/198414

Acrylate! copolymer pressure sensitive adhesive - with (meth) acrylic ester polymer backbone with attached polymeric moieties

Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG CO (MINN)

Inventor: HUSMAN J R; KELLEN J N; MCCLUNEY R E; TUMEY M L

Patent Family (10 patents, 11 countries)

Patent Application

Number	Kind	Date	Number	Kind	Date	Update
EP 104046	A	19840328	EP 1983305377	A	19830914	198414 B
AU 198319161	A	19840322			198419	E
JP 59075975	A	19840428	JP 1983170511	A	19830914	198423 E
BR 198305024	A	19840508			198426	E
US 4554324	A	19851119	US 1982419025	A	19820916	198549 E
			US 1985719974	A	19850404	
CA 1241479	A	19880830			198839	E
EP 104046	B	19901227	EP 1983305377	A	19830914	199101 E
DE 3382088	G	19910207			199107	E
US 5057366	A	19911015	US 1982419025	A	19820916	199144 E
			US 1985719974	A	19850404	
JP 1993032438	B	19930517	JP 1983170511	A	19830914	199322 E

Priority Applications (no., kind, date): US 1982419025 A 19820916; US 1985719974 A 19850404

Patent Details

Alerting Abstract EP A

Normally tacky adhesive compsn. comprises a polymer with an inherent viscosity greater than 0.2 and having in its backbone a major proportion by wt. of polymerised (meth)acrylic acid ester of a non-tert. alcohol, the alcohol having 1-14C and an ave. number of C atoms of 4-12, and having attached to the backbone polymeric moieties with a wt. average mol. wt. of above ca. 2000 and a Tg of above ca. 20 deg.C, the number and compsn. of the attached moieties being such as to provide the adhesive compsn. with a shear holding value of at least 50 mins.

Pref. adhesive consists of copolymerised repeating A and C and opt. B monomers where A is the (meth)acrylic acid ester of a non-tert. alcohol, B if present is at least 1 polar monomer copolymerisable with A and used in an amt. of up to 12 wt.% w.r.t. total wt. of all monomers, and C is a monomer of formula X-(Y)_n-Z in which X is a vinyl gp. copolymerisable with A and B, Y is a divalent linking gp. and n is 0 or 1, Z is a monoivalent polymeric moiety with a Tg greater than 20 deg.C and a mol. wt. of 2000-30000 and which is non-reactive under copolymerisation conditions. The

vinyl gp. of C is copolymerised with the monomers A and B to form a soft polymeric backbone with pendant polymeric moieties, the wt. of C being 1-30 wt.% and B+C being 4-30 wt.% of the total wt. of all monomers. (B) is e.g. (meth)acrylic acid, itaconic acid, (meth)acrylamide, or (meth)acrylonitrile.

Useful for prodn. of adhesive backed tapes and sheets and have a good combination of adhesion, cohesion, stretchiness and elasticity, good peel strength and creep resistance, shear strength and tack, good processability with or without a solvent, resistance to oxidative and photochemical degradation, and in most cases optical clarity.

Equivalent Alerting Abstract US A

Adhesive coated sheet material comprises, a backing member and coating covering at least a portion of one major surface of a pressure-sensitive adhesive compsn. This compsn. has copolymer with inherent viscosity greater than 0.2 and consists of copolymerised A and C monomers and opt. B monomer. A is a monomeric acrylic or methacrylic acid ester of a non-tert. alcohol of 1-14C with average of 4-12C. When B is used at least one polar monomer copolymerisable with monomeric acrylic and ester, pref. acrylic acid, methacrylic and acrylonitrile etc. The amt. of B is 12 wt.% of total wt. of monomers. C is monomer of formula X-(Y)_n-Z, where X is a vinyl gp. copolymerisable with A and B monomers; Y is a divalent linking gp.; where n is 0-1; Z is a monovalent polymeric moiety having Tg greater than 20 deg. C and mol. wt. 2000-30000. Vinyl gp. and A and B monomers are copolymerised to form soft polymeric backbone having pendant polymeric moieties. The wt. of C is 1-30 wt.% of all monomers and B is 4-30 wt.%.

USE/ADVANTAGE - Compsn. has good peel strength, shear strength and creep resistance and excellent processability with or without solvent. @ (17pp)

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭59—75975

⑩ Int. Cl.³
 C 09 J 7/02
 3/14

識別記号 101
 6770-4 J
 C E J 7102-4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月28日
 発明の数 4
 審査請求 未請求

(全27頁)

④ 粘着性の感圧接着剤を塗布したシート材料

② 特 願 昭58—170511

② 出 願 昭58(1983)9月14日

優先権主張 ③ 1982年9月16日 ③ 米国(US)
 ③ 419025

⑦ 発明者 ジェームス・リチャード・ハス
 マン
 アメリカ合衆国ミネソタ州セン
 ト・ポール3エム・センター
 (番地なし)

⑦ 発明者 ジェームス・ニコラス・ケレン
 アメリカ合衆国ミネソタ州セン
 ト・ポール3エム・センター

(番地なし)

⑦ 発明者 レベッカ・エレン・マツクルニ
 イ

アメリカ合衆国ミネソタ州セン
 ト・ポール3エム・センター
 (番地なし)

⑦ 出願人 ミネソタ・マイニング・アンド
 ・マニュファクチュアリング・
 コンパニー
 アメリカ合衆国ミネソタ州セン
 ト・ポール3エム・センター
 (番地なし)

⑦ 代理人 弁理士 浅村皓 外2名
 最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

粘着性の感圧接着剤を塗布したシート材料

2. 特許請求の範囲

(1) 塗材料およびその一主接表面の少なくとも一部分を覆う感圧接着性組成物の塗膜を含む一般に粘着性の感圧接着剤を塗布したシート材料において、その感圧接着性組成物は約0.2よりも大きい固有粘度を有しそして下記のような共重合した反復するAおよびCモノマーおよび場合によつてはBモノマーから本質的に成り：

Aはモノマー状アクリル酸またはメタクリル酸の非-第三アルコールエステルであり、そのアルコールは1個から14個までの炭素原子を有しそして炭素原子の平均数は約4-12であり；

使用する場合は、Bは前記のモノマー状アクリル酸エステルと共重合性の少なくとも一つの極性モノマーであり、好ましいモノマーはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルであり、Bモノマーの量は重量で全モノマーの合計重量の12%までであり；そして

(2) 塗材料およびその一主要表面の少なくとも一部分を覆う感圧接着性組成物の塗膜を含む一般に粘着性の感圧接着剤を塗布したシート材料において、その接着性組成物は0.2よりも大きい固有粘度を有しそして下記のような共重合した反復するAおよびCモノマーおよび場合によつてはBモノマーから本質的に成り：

Aはモノマー状アクリル酸またはメタクリル酸の非-第三アルコールエステルであり、そのアルコールは1個から14個までの炭素原子を有しそして炭素原子の平均数は約4-12であり；

使用する場合は、Bは前記のモノマー状アクリル酸エステルと共重合性の少なくとも一つの極性モノマーであり、好ましいモノマーはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルであり、Bモノマーの量は重量で全モノマーの合計重量の12%までであり；そして

C は一般式 $X-(Y)_n-Z$

(式中 X は前記の A および B モノマーと
共重合性のビニル基であり；
Y は 2 倍の結合基であり；そこでは n は
0 または 1 が可能であり；
Z は 20°C よりも高い Tg および約 2,000
から 30,000 までの範囲の分子量を有し
そして共重合条件下では本質的に非反応性
である 1 倍のポリマー状成分である)

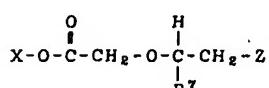
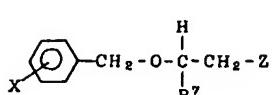
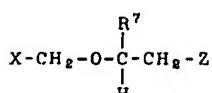
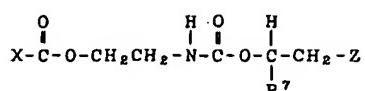
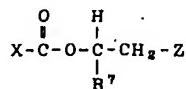
を有するモノマーであり、

そこでは前記のビニル基および前記の A および B
モノマーは共重合して前記のポリマー状成分をそ
れらからの側鎖として有する軟質ポリマー状主鎖
を形成しそしてそこでは前記の C モノマーの重量
は前記のコポリマー中の全モノマーの合計重量の
約 1 から 30 % までの範囲内でありそして前記の
コポリマー中の前記の B および C モノマーの合計
重量は前記のコポリマー中の全モノマーの合計重
量の約 4 から 30 % までの範囲内であり、前記の
ポリマー中の C モノマーの量は前記の接着性組成

3

基である)から成る群から選ぶ 1 倍の基である]を
有することをさらに特徴とする特許請求の範囲
第(2)項に記載の発布したシート材料。

(6) 前記の C モノマーが



物に少なくとも 50 分の剪断保持値を与えるよう
なものであることを特徴とするシート材料。

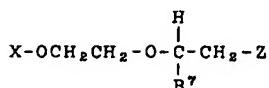
(3) 極性モノマーをアクリル酸、メタクリル酸、
イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、
アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルから
選ぶことをさらに特徴とする特許請求の範囲第(2)
項に記載のシート材料。

(4) 前記の C モノマーの X 基が一般式 $\text{CH}=\text{C}-$ (式
中 R は水素原子または COO 基でありそして R¹ は水
素原子またはメチル基である)を有することをさ
らに特徴とする特許請求の範囲第(2)項に記載の発
布したシート材料。

(5) 前記の C モノマーの Z 基が一般式：

$\begin{array}{c} \text{R}^2 \\ | \\ (\text{C}-\text{CH}_2)_n\text{R}^3 \\ | \\ \text{R}^4 \end{array}$ [式中 R² は水素原子または低級ア
ルキル基であり、 R³ は低級アルキル基であり、 n
は 20 から 500 までの整数でありそして R⁴ は
 および $-\text{CO}_2\text{R}^5$ (但し R⁵ は水素原子または
低級アルキル基でありそして R⁵ は低級アルキル

4



(但し R⁷ は水素原子または低級アルキル基であ
る)から成る群から選ぶ一般式を有することをさ
らに特徴とする特許請求の範囲第(2)項に記載の発
布したシート材料。

(7) 前記の A モノマーがアクリル酸イソオクチル
であり、前記の B モノマーがアクリル酸でありそ
して前記の C モノマーがメタクリラート - 末端ポ
リスチレンであることをさらに特徴とする特許請
求の範囲第(2)項に記載の発布したシート材料。

(8) 一般に粘着性で感圧接着性組成物において、
ポリマーが 0.2 よりも大きい固有粘度を有しそして
その主鎖中に少なくとも主要重量部分の重合した
モノマー状アクリル酸またはメタクリル酸の非
- 第三アルコールエステルを有し、そのアルコ
ールは 1 個から 14 個までの炭素原子を有しそして
炭素原子の平均数は約 4 - 12 であり、そして約
2,000 以上の重量平均分子量および約 20°C 以

上の T_g を有するポリマー状成分を前記の主鎖に結合して有し、前記のポリマー中の前記の結合した成分の数および組成は前記の接着性樹脂物に少なくとも 50 分の剪断保持値を与えるようなものであることを特徴とする感圧接着性組成物。

(9) 一般に粘着性で感圧接着性樹脂物において、ポリマーが 0.2 よりも大きい固有粘度を有しそして共重合した反復する A および C モノマーおよび場合によつては B モノマーから本質的になり、そこでは

A はモノマー状アクリル酸またはメタクリル酸の非-第三アルコールエステルであり、そのアルコールは 1 個から 14 個までの炭素原子を有しそして炭素原子の平均数は約 4 - 12 であり；

使用する場合は、B は前記のモノマー状アクリル酸エステルと共重合性の少なくとも一つの極性モノマーであり、B モノマーの量は重量で全モノマーの合計重量の 12 % までであり；そして

C は一般式 $X-(Y)_n-Z$

(式中 X は前記の A および B モノマーと共に

7

II 極性モノマーをアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルから選ぶことをさらに特徴とする特許請求の範囲第(9)項に記載の接着性組成物。

(10) 前記の C モノマーの X 基が一般式 $\begin{matrix} R^1 & R^2 \\ | & | \\ CH & = & C & - \end{matrix}$ (式中 R^1 は水素原子またはメチル基である) を有することをさらに特徴とする特許請求の範囲第(9)項に記載の感圧接着性組成物。

(11) 前記の C モノマーの Z 基が一般式

$\begin{matrix} R^2 \\ | \\ (C-CH_2)_nR^3 \\ | \\ H^4 \end{matrix}$ (式中 R^2 は水素原子または低級アルキル基であり、 R^3 は低級アルキル基であり、 n は 20 から 500 までの整数でありそして R^4 は

 および $-CO_2R^6$ (但し R^6 は水素原子または低級アルキル基でありそして R^6 は低級アルキル基である) から成る群から選ぶ 1 個の基である) を有することをさらに特徴とする特許請求の範囲第(9)項に記載の感圧接着性組成物。

9

-511-

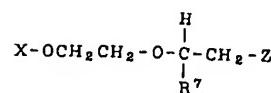
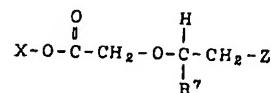
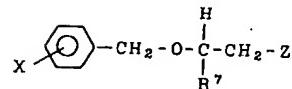
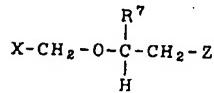
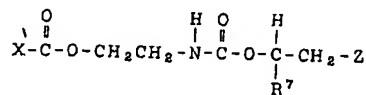
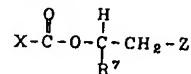
合性のビニル基であり；

Y は 2 個の結合基であり；そこでは Y は 0 または 1 が可能であり；
Z は 20 °C よりも高い T_g および約 2,000 から 3,000 までの範囲の分子量を有しそして共重合条件下では本質的に非反応性である 1 個のポリマー状成分である)

を有するモノマーであり、そこでは前記のビニル基および前記の A および B モノマーは共重合して前記のポリマー状成分をそれらからの側鎖として有する軟質ポリマー状主鎖を形成しそしてそこでは前記の C モノマーの重量は前記のコポリマー中の全モノマーの合計重量の約 1 から 30 % までの範囲内でありそして前記のコポリマー中の前記の B および C モノマーの合計重量は前記のコポリマー中の全モノマーの合計重量の約 4 から 30 % までの範囲内であり、前記のポリマー中の C モノマーの量は前記の接着性組成物に少なくとも 50 分の剪断保持値を与えるようなものであることを特徴とする感圧接着性組成物。

8

(12) 前記の C モノマーが



(但し R^7 は水素原子または低級アルキル基である) から選ぶ一般式を有することをさらに特徴と

10

する特許請求の範囲第(9)項に記載の感圧接着性組成部。

(10) 前記のAモノマーがアクリル酸イソオクチルであり、前記のBモノマーがアクリル酸でありそして前記のCモノマーがメタクリラート-末端ボリスチレンであることをさらに特徴とする特許請求の範囲第(9)項に記載の感圧接着性組成物。

(11) 前記のBモノマーをアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルから成る群から選ぶ特許請求の範囲第(9)項に記載の接着性組成物。

(12) 前記のコポリマーが全モノマーの合計重量の約2から8重量%までのBモノマーを含む特許請求の範囲第(2)項に記載の感圧接着剤塗布シート材料。

(13) 前記のコポリマーが全モノマーの合計重量の2から8重量%までのBモノマーを含む特許請求の範囲第(10)項に記載の感圧接着性組成物。

3.発明の詳細な説明

1.1

無溶剤加工性もまた望ましいがこれは定義しにくい特質である。

初期のpsa組成物はエステル化ウッドロジンと結合して粘着性を付与した天然生ゴムから成っていた。これは後日合成アクリル酸エステルエラスマーの導入によつて改良されたがこれは本質的に粘着性でありそして本質的psaの性質の四重の均衡に対し要求される可塑性と順応性を有した。要求が生じると、市場における要求を満たすために基剤のアクリルエステルに改良が行なわれた。アクリル酸エステルに固有の透明性と耐酸化性はそれらがほとんど要求されるpsaテープ利用に対して優れた候補者たらしめた。

多くのプロックコポリマーはpsa性質を有しそして接着強度およびホットメルト加工性を有する、しかしそれらはアクリル酸エステル接着剤の有する耐酸化性または光学的透明性は有していない。種々の参考文献はプロックコポリマーのpsa組成物を教えるが、如何にして後者の性質を改良するかは教えない。それよりも、Harlan(3,239,478)

本発明は一般にグラフト結合したポリマー状側鎖を有するポリマー状アクリルまたはメタクリル酸エステル主鎖を含む粘着性感圧接着剤組成物およびそれを塗布したシート材料に関する。

例えば、接着テープに使うのに適した標準的粘着性感圧接着剤（以後略語「psa」で記す）組成物は接着性、緩着性、伸展性、弾性の不可欠な四重の均衡を有さねばならない。psa塗布テープは少なくとも半世紀間生産された。初期のpsa塗布テープの性能の期待水準は大きくなかった。初期のpsaテープは接着させた表面上に少なくとも一時的に接着することが期待され從つて接着の失敗、変色、脱着失敗等のような若干の小問題は大目に見られた。主としてこの分野における研究が原因でpsaはより精巧になつたため、塗布されたテープについてのpsaの性能の期待水準は極めて高水準に達した。

ある種のpsa組成物は望ましくも厳しい天候条件にさらしてさえ透明性と日光による老化に耐える。環境上の考慮がより重要であることと共に、

1.2

はそれらを如何に「耐油性（oil-tolerant）」にならうかを教え、Korpman(3,625,752)およびDowney(3,880,953および3,954,692)は特別に処方した粘着性付与剤の使用によつて接着性を如何に改良するかを教えそしてFreeman(4,102,835)およびKorpman(4,136,071)は性能範囲を引延ばすためにABAとABコポリマーの組合せを使用する。

その性質のために接着剤でありそして取引上接着性、緩着性、伸展性および弾性の「四重」の均衡として知られる極度に微妙な性質の均衡を有するpsa系は米国特許第2,884,176号中に記載されている。この性質の均衡を維持する要求は内部強度、即ち緩着性をその他の性質を損なわずそして接着剤系の全体的感圧性質を破壊せずに改良することを極めて困難にする。

「グラフト」コポリマーに関する先行技術はpsa系を取り扱はない。「グラフト」コポリマーに関する先行技術は感圧ではなくそして本願の教示と正反対の目的に対するものである系の改良に

向けられる。Behrens (米国、3,004,958)、Gregorian (米、3,135,717)、Milkovich (米、3,786,116; 3,832,423; 3,862,267) の特許はポリスチレンまたはアクリル酸エステルの側鎖をポリ塩化ビニルまたはメタクリラートポリマーの硬質または半-硬質の主鎖に如何にしてグラフト結合させて可撓性および耐温性および耐衝撃性を与えるかを教える。Harlan (米、4,007,311) はステレン-イソブレン-ステレンプロックコポリマーに対してメタクリル酸メチルをグラフト結合させると弾性または耐溶性を考慮せずに接着性を高めることを示す。Ambrose (米、4,075,186) の場合はブタジエン側鎖をアクリラートポリマー主鎖にグラフト結合させて成形材料をつくるが、これは改良された電気的性質および耐衝撃性を有するがこれは粘着性がない。

多方面の加工適応性および改良された剪断強さを有するアクリル系psaは出願人の知る限りでは未公知である。ここで出願人はアクリル酸エステ

論評はまた経済性の考慮ならびにこれらの系が与える環境上の利点をも挙げている。これは環境上は安全であつて、しかも接着剤科学のこの部門で既につくられた利得を犠牲にせずに今日の接着剤標準を満たす系に対する緊急な必要性を明確に指摘している。

本発明は一般に粘着性のそして感圧接着性組成物および接滑性、接着性、伸張性および弾性の不可欠な四重の均衡を有する接着剤織布シート材料を提供する。この接着性組成物はまた良好な剥離強さおよび粘着性質に加えて優れた剪断強さおよび耐クリープ性ならびに溶剤を用いた、または用いない優れた加工性をも有する。大体は、本発明の接着剤組成物は光学的透明性を有しそしてそれらは酸化性および光学的劣化に対し抵抗性を有する。

アクリル系ポリマー状psa組成物は多くの接着剤適用に対して充分以上であることが判り従つて大きな商業的成功を得たけれども、比較的軟かいアクリル系ポリマー状psaによって与えうるより

ルコポリマー主鎖の顯著な光学的透明性および酸化的および光化学的力に対する抵抗を犠牲にしないような接着剤の製造をここで教える。

半世紀以前に導入された初期の粗psaテープから今日の商業および工業的要求を満たす現在の複雑な特殊化したテープまで浮上したpsa技術の水準を理解するためには、本発明のpsa塗付可撓性支持体を生じる性質の微妙な均衡に対して下に横たわる物理-化学的根拠を理解する必要がある。これらのことばは極めて基礎的方法でCarl A. Dahlquistによつて学際的科学として接着剤の最新論評中に論じられている。参照：Interdisciplinary Science Review、2巻、2号、1977。この論評と共にDahlquist氏は文献目録を出版したがこれは接着剤技術を取扱う何れかの刊行物中に見出すものと同様に広範囲のものである。

Adhesives Age、1982年3月号中に掲載された同様に適切な論評は特にアクリルポリマーについて、それらの接着剤における利用、および特に感圧ホットメルト接着系について論じる。この

もさらに高い剪断強さのpsa組成物を必要とする多くの用途がなお存在する。そのような用途は少なくとも約50分、好ましくはすと高く、即ち250-10,000分の剪断強さ値を必要とする。

アクリル系ポリマー状psaの剪断強さを改良する種々の方法が公知であるがそれぞれにはその欠点がある。アクリル系ポリマー状組成物の分子量を剪断強さを改良するために増加させることは可能である、しかしこれは一般に貧弱な加工性を有する組成物を生じる。極性モノマー（例えばアクリル酸含量を増やすことは可能である、しかしそのような増加によれば、一般に接着性粘着または急速粘着の減少がある。アクリル系ポリマー性組成物は交叉結合させることができ、しかしこれには一般に高価な装置を必要としそして交叉結合した組成物もまた急速粘着の減少および低下した加工性にならむ。

本発明に従えば、アクリル系ポリマー材料にそのような高剪断強さ値を賦与するためにアクリル系ポリマー状主鎖の化学的変性によつてアクリル

系 psa を強化できることが判明した。そのような化学的変性は本発明においては要求される剪断強さを得るために軟かいアクリル系主鎖に強化用ポリマー状成分を加えまたはグラフト結合することによつて達成する。強化用ポリマー状成分は主鎖上に位置する反応性部位にモノマーを重合させることにより、予め形成したポリマー状成分を主鎖の部位上に結合させることにより、またはアクリル系モノマーを予め形成したポリマー状モノマーと共に重合させることによつてグラフト結合させることができる。

強化用ポリマー状成分はアクリル系ポリマー状主鎖と比べて比較的剛性または硬質であり、少なくとも 20 °C のガラス転移温度（以後「Tg」と略称）および少なくとも 2,000 の重量平均分子量を有することが望まれることを特徴とする。逆に、アクリル主鎖は約 -20 °C よりも少なく、通常は約 -50 °C よりも少ない Tg を有する。

これらの強化用ポリマー状成分のそのようなグラフト結合によつてアクリル系ポリマー状 psa IC

剪断強さの実質的増加を得ることができることが判明した。所要のグラフト結合の量はポリマー成分の型、即ち、その分子量、Tg および化学上の型、および生じるポリマー中に要求される剪断強さの量によつて決まる。高分子量グラフト成分による高頻度のグラフト結合は一般に剪断強さのより早い増加をもたらすが、グラフト結合ポリマー成分による過度の強化を避けるように注意すべきであり、そうでなければ接着剤の粘着性の減退を来たすであろう。本発明はポリマー成分のグラフト結合およびそれらのポリマー主鎖中の頻度を適応させることによつて希望する剪断強さを与えるようにポリマー状接着性組成物を適合させる点で独特の長所を与える。

本発明に従えば、一般に粘着性でそして感圧接着性組成物はその主鎖中に少なくとも一つの主要重量部分の重合したモノマー状アクリルまたはメタクリル酸の非第三アルコールとのエステルを有し、そして約 20 °C よりも高い Tg および約 2,000 以上の重量平均分子量を有する主鎖のポリマー状

19

成分にグラフト結合したポリマーを含む。ポリマー中の結合するポリマー状成分の数および組成は少なくとも 50 分の剪断応力保持値を有する接着剤組成物および 0.2 よりも大きい固有粘度を有する接着剤組成物によつて塗布したテープを与えるようなものである。非第三アルコールは 1 個から 14 個までの炭素原子を有し炭素原子の平均数は 4 - 12 である。

好ましくは一般に粘着性の psa 組成物は 0.2 よりも大きい固有粘度を有しそして A および C モノマーそして場合によつては B モノマーの共重合した反復単位から本質的に成るコポリマーを含む。A はモノマー状アクリル酸またはメタクリル酸の非 - 第三アルコールとのエステルであり、そのアルコールは 1 個から 14 個までの炭素原子を有しそして炭素原子の平均数は約 4 - 12 である。もしも使用する場合は、B はモノマー状アクリル酸エステルと共重合性の少なくとも一つの極性モノマーである。好ましい B モノマーはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メ

20

タクリルアミド、アクリロニトリルおよびメタクリルニトリルである。B モノマーの量は重量で全モノマーの合計重量の 12 % までである。C は一般式 X-(Y)_n-Z、（式中 X は A および B モノマーと共に重合しうるビニル基である。Y は 2 価の結合基であつてそこでは n は 0 または 1 である。Z は 20 °C より大きい Tg および約 2,000 から 30,000 までの範囲の重量平均分子量を有しそして共重合条件下では本質的に非反応性である 1 価のポリマー状成分である）を有するモノマーである。C モノマーのビニル基および A および B モノマーは共重合してそれからの側鎖のポリマー状成分を有する軟質主鎖を形成する。C モノマーの重量はコポリマー中の全モノマーの合計重量の約 1 から 30 % までの範囲内である。前記コポリマー中の B および C モノマーの合計重量はコポリマー中の全モノマーの合計重量の約 4 から 30 % の範囲以内である。

本発明の好ましい psa 組成物において、ポリマーは約 0.4 から約 2 までの範囲の固有粘度を有し

剪断強さとして測定して收過度の接着力および接着力を与える。約0.2よりも少ない固有粘度においては、先行技術において言及されたようにより平凡な性質が観察される。2よりも大きく、例えば4もの高さの固有粘度においてはコポリマーは受容できるpsaを与えた。

本発明のpsaを塗布したシート材料は100Nにつき約10ニュートンよりも大きいガラスに対する剥離値(後で定義するような)および約50分よりも大きい剪断強さ(後で定義するような)を有することを特徴とする。

本発明に係る一般に粘着性でそしてpsaを塗布したシート材料は裏地部材およびそれの一主要表面の少なくとも一部を被覆する上に定義した感圧組成物の密膜を含む。

モノマーAは、前に言及したように非-第三アルコールのモノマー状アクリル酸またはメタクリル酸のエステルであつて、そのアルコールは1個から14個までの炭素原子を有しそして炭素原子の平均数は約4-12である。そのようなモノマ

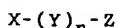
ーの例にはアクリル酸またはメタクリル酸と1-ブタノール、1-ペントノール、2-ペントノール、3-ペントノール、2-メチル-1-ブタノール、1-メチル-1-ペントノール、2-メチル-1-ペントノール、3-メチル-1-ペントノール、2-エチル-1-ブタノール、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール、3-ヘプタノール、2-オクタノール、1-デカノール、1-ドデカノール、およびこれに類するもののような非-第三アルキルアルコールとのエステルを含む。そのようなモノマー状アクリル酸またはメタクリル酸のエステルはこの技術では公知でありそして多くのものは市場で購入することができる。

上述したように、Bモノマーはモノマー状アクリル酸エステルと共重合性である。好ましいBモノマーはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルである。Bモノマーは特許請求の範囲に記載のpsa組成物をつく

23

るために必要ではないが全モノマーの合計重量の12%までのBモノマーを含めることができる。本発明に係る好ましいpsa組成物は全モノマーの合計重量の2から8重%までのBモノマーを含むであろう。

Cモノマーは共重合性ビニル基を有するポリマー状物質であつてそれによつてAモノマーとBモノマーは共重合条件下で共重合するであろう。Cモノマーは次の一般式によつて表わされる：



(式中XはAおよびBモノマーと共に重合しうるビニル基であり；

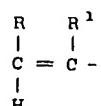
Yは2価の結合基であつて、nは0または1であり；そして

nは20でより大きいTgおよび約2,000から30,000までの範囲の直鎖平均分子量を有しそして共重合条件下では本質的に非反応性である1価のポリマー状成分である。)

本発明において有用な好ましいCモノマーは次の一般式を有するX基を有するものとしてさらに

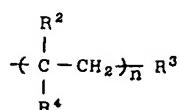
24

定義することができる：



(式中Rは水素原子またはCOOH基でありそしてR¹は水素原子またはメチル基である)。炭素原子間の二重結合はAおよびBモノマーと共に重合しうる共重合性成分を与える。

本発明に係る組成物をつくるのに有用な好ましいCモノマーはZ基を含みこれは次の一般式を有する：

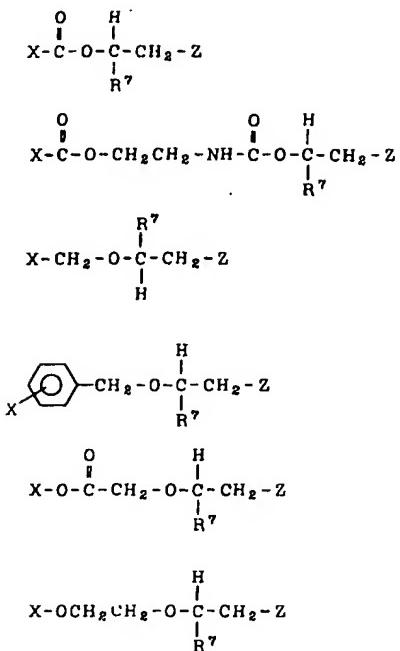


式中R²は水素原子または低級アルキル基であり、R³は低級アルキル基であり、nは20から500までの整数でありそしてR⁴はおよび-CO₂R⁵

(但しR⁵は水素原子または低級アルキル基でありそしてR⁶は低級アルキル基である)から成る

群から選ばれる 1 個の式である。

好ましくは、C モノマーは：



(式中 R⁷ は水素原子または低級アルキル基である)

組成物のあるものはホットメルト接着剤としての実用性を有するが、それらは一般に PSA 組成物としての実用性は見出されない。

本発明において有用なビニル末端ポリマー状モノマーは時に巨大分子モノマー（時に「マクロマー（macromer）」と称される）として知られる。そのようなモノマーは公知でありそして米国特許第 3,786,116 号および 3,842,059 号中に記載されるように Milkovich 等によつて開示される方法によつてつくることができ、それらの開示はビニル末端ポリマー状モノマーの調製の記載に対し参照してここに記述する。そこに開示されるように、ビニル末端ポリマー状モノマーは重合性モノマーのアニオン重合によつてリビングポリマーをつくつて調製する。そのようなモノマーにはビニル-含有化合物のようなオレフィン基を有するものを含む。リビングポリマーは重合工程に参加せずまたは妨害もしない不活性有機希釈剤の存在においてモノマーをアルカリ金属炭化水素またはアルコキシド塩と接触させることにより都合よ

る）から成る群から選ばれる一般式を有する。

C モノマーは官能性末端ポリマーであり、1 個の官能基（ビニル基）を有しそして時々「セミテレキーリック（semitelechelic）」ポリマーとして識別される。（27巻「Functionally Terminal Polymers Via Anionic Methods」D.N. Schultz 等、427-440 頁、Anionic Polymerization, American Chemical Society [1981]）

ビニル末端ポリマー状モノマー（C モノマー）は、一度アクリラートモノマー（A モノマー）および、もしも使用すれば、極性モノマー（B モノマー）と重合すれば側鎖ポリマー状成分を有しこれが軟質アクリラート主鎖を強化するコポリマーを形成して、その結果生じるコポリマー接着剤組成物の剪断強さを実質的に増加させる。上に述べた C モノマーの量は剪断強さ値の最適化が観察される水準を示す。C モノマーの過剰量は生じるコポリマーを過度に強化し、その接着粘着性を減じそしてそれを接着剤組成物というよりもむしろポリマー状フィルムに似たものにする。そのような

くつくられる。アニオン重合を受けることができるモノマーは周知である。実例的種類にはステレン、アルファ-メチルステレン、ビニルトルエンおよびその異性体を含む。アニオン重合を受けるその他のモノマーもまた有用である。

アニオン重合用開始剤は単官能性リビングポリマー、即ちポリマーの一端のみが活性イオンを含むポリマーを生じるアルカリ金属炭化水素またはアルコキシド塩の何れでもよい。そのような開始剤にはリチウム、ナトリウムまたはカリウムの炭化水素、例えば 20 個までの炭素原子またはそれ以上、そして好ましくは 8 個までの炭素原子を含むアルキル基を有する炭化水素を含む。アルカリ金属炭化水素の例にはエチルナトリウム、プロピルナトリウム、ブチルカリウム、オクチルカリウム、フェニルナトリウム、エチルリチウム、ブチルリチウム、第二ブチルリチウム、イソブチルリチウム、tert-ブチルリチウムおよび 2-エチルヘキシリチウムを含む。第二ブチルリチウムが好ましい開始剤である。

開始剤およびモノマーの伝熱および適切な混合を促進するのに用いる不活性有機希釈剤は好ましくは炭化水素またはエーテルである。有用な希釈剤にはヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンおよびこれに類するもののような飽和脂肪族および脂環式炭化水素を含む。それに加えて、脂肪族および環式エーテル溶剤も使うことができる、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテルおよびテトラヒドロフランである。

開始剤の量は通常はリビングポリマーの分子量を指す。モノマーの量に関してもしも少ない量の開始剤を使う場合はリビングポリマーの分子量は多い割合の開始剤を使う場合よりも一般に大きいであろう。開始剤は有機アニオンの特徴的色調の水溶液が観察されるまでモノマーに1滴づつ加え、次いで希望する分子量に対する計算量の開始剤を添加することが一般に得策である。予め滴下によつて添加すると汚染物を破壊するのに役立ち従つてより良い重合の調節を可能にする。一般に開始剤濃度は1モルのモノマーにつき約0.01か

31

アニオンは非常に反応性でありそして重合停止剤との反応は非選択的である。ハロゲン原子の置換に加えて、それは水素原子を取り去ることがありまたはビニル基それ自身を含めて、存在する他の官能基と反応することがある。この事は官能性でないポリマー鎖または希錯しない官能性および分子鎖を生じる結果となる。場合によつては、これらの条件下で、ビニル末端ポリマーはリビングアニオンによつて攻撃されてその官能性が破壊される。

上記の問題に打ち勝つための一手段はリビングアニオンの反応性を弱めることで、従つて実際の連鎖停止前に反応性の少ない末端基によつて「キャッピング」することにより副反応を受け難くする。好適な「キャッピング剤」には酸化エチレンおよび酸化プロピレン、および1,1-ジフェニルエチレンのような低級酸化アルキレンを含む。好ましいキャッピング剤は酸化エチレンのような酸化アルキレンである。キャッピング剤はリビングポリマーと反応してオキシラン環を破壊する。

33

—517—

ら約0.1モルまで、またはそれ以上の活性アルカリ金属に変えることができる。好ましくは開始剤の濃度は1モルのモノマーにつき約0.01から約0.04モルの活性アルカリ金属であろう。

重合の温度はモノマーによつて決まる。一般に反応は約-100°Cから約100°Cまでの範囲の温度において行うことができる。

アニオン重合は開始剤またはリビングアニオンを破壊する物質を排除するような条件下で行なわなければならない。水および酸素は排除しなければならない。従つて重合は無水条件下で窒素、ヘリウムまたはアルゴンのような不活性雰囲気中で行なう。

リビングポリマーはいくつかの方法で重合停止することができる。しかし、条件は副反応のない定期的停止を与えるように選ぶことが必要である、或る条件下ではリビングポリマー状アニオンはハロゲン含有停止剤と直接反応して、例えばビニル停止ポリマー状モノマーを生じることを許容することができる。しかし、多くの場合、ポリマー状

32

次いでアルコキシアニオンは停止剤のハロゲン原子を選択的に置き換えてビニル基を完全に残す。

キャッピング反応は重合温度においてリビングポリマーにキャッピング反応体を加えることによつて、重合停止反応の場合のように全く簡単に行なわれる。反応は直ちに起こる。停止反応の場合のように開始剤の量に対して僅かに過剰モルのキャッピング反応体を用いることができる。反応はモルに対しモルのベースで起る。この反応はMilkovichの米国特許第3,842,059号中に記載されている。停止剤との反応は希望するビニル-末端ポリマー状モノマーを与える。

停止の第二の方法は、ビニル末端ポリマー状モノマーの合成に対してまた有用であつて、前に記載したようにしてリビングアニオンをキャッピングしそして次にアルコキシドイオンをプロトン化してヒドロキシル末端ポリマーが生じる。次いでヒドロキシル基をイソシアナート基(ハロゲン原子の代りに)を含む停止剤と反応させてビニル末端が生じる。この反応に対する好適な停止剤はア

34

ルキル基中に1から4個までの炭素原子を有するイソシアナトアルキルアクリラートまたはメタクリラートである。ヒドロキシル基とイソシアナト基は反応してポリマー状セグメントと「モノマー状」末端基間にウレタン結合をつくる。アルコキシドの中間的プロトン化は停止に際して不必要な副反応を防ぐために必要である。

米国特許第3,786,116号は共重合前のビニル末端ポリマー状モノマーのポリマー鎖の分子量分布は狭く、即ち1.1多分散度(polydispersity)でなければならないと教えるが、本発明に係わる有用なpaa組成物は接觸性質に有害作用なしに約3までの多分散度を有するポリマー状モノマーを有する。これらの広い分子量分布は重合温度および使用するリチウムアルカリ開始剤における既知の変化によつて得ることができる。

本発明において有用なビニル末端ポリマー状モノマーは遊離基重合(むしろアニオン重合ではなく)によつてもつくることができる。熱遊離基開始剤を使用してセミ-テレキ-リツクポリマーを

つくるのに既知の方法を使うことができる。例証的方法はY. Yamashita, K. Ito, H. MizunoおよびH. OkadaのPolymer Journal 14, 255-260(1982)およびK. Ito, N. Usami, およびY. Yamashita, Macromolecules 13, 216-221(1980)中に記載される。これらの官能性ポリマーは次いで標準の縮合化学、開環反応、等を使用してビニル末端モノマーに転化することができる。特に、カルボン酸末端低分子量ポリスチレンは開始剤として4',4'-アゾビス-(4-シアノバレリン酸)およびHS-CH₂-COOHのような酸-含有連鎖移動剤を使用してつくることができる。セミ-テレキ-リツクポリスチレンは次いで、例えば、グリシジルメタクリラートの開環を経てビニル末端にすることができる。これらビニル末端ポリマーは高多分散度を有する。

Aモノマー、もしも使用するならばBモノマー、およびCモノマーの慣用の遊離基重合による共重合は、例えばUlrichによつて米国再発行特許第24,906号中に記載されている。モノマー類

は好適な不活性有機溶剤中に溶かしそして好適な遊離基開始剤を使用して游離的遊離基重合によつて重合させる。使用しうる好適な遊離基開始剤には2',2'-アゾビス(イソブチロニトリル)のようなアゾ化合物、tert-ブチルヒドロペルオキシドのようなヒドロペルオキシド、ベンゾイルペルオキシドまたはシクロヘキサンペルオキシドのようなペルオキシドを含む。全重合性組成物を基準にして、一般に約0.01から約5重量%までの熱活性化性開始剤を使用する。

後者の遊離基重合において利用する有機溶剤は反応体および製品に対し不活性でありそして別に反応に逆に作用しないような何れの有機液体も可能である。好適な溶剤には酢酸エチルおよび酢酸エチルとトルエン、ヘプタンとトルエンとイソブチルアルコールおよびヘプタンとトルエンとメチルアルコールのような混合物を含む。他の溶剤系も有用である。溶剤の量は反応体と溶剤の合計重量を基にして一般に約30-80重量%である。ここに記載した溶媒重量に加えて、前記の共重合

は懸濁、乳化および塊重合のような他の周知の技法によつて行なうことができる。

上記のように、好ましいグラフト結合技法にはモノマーA、B(もしも使えば)およびCの共重合を含みそしてCは化学的に適合させた分子量を調節した巨大分子モノマーでありそして軟質で順応性のアクリル主鎖の剪断強さを最適にするように充分高いTgを有するように選ぶ。本発明の改良した剪断強さのポリマー状paa組成物をつくるためにその他のポリマーグラフト結合技法もまた用いることができる。各グラフト結合法は最終生成物の性質の高度の予報性を与える。

別法のグラフト結合技法には軟質で順応性のアクリル系ポリマー状主鎖の予備形成、次いで予備形成したポリマー状主鎖とモノマーとの共重合によつて主鎖上に高Tgポリマー状成分をつくつて希望する剪断強さを得る方法を含む。そのような組成物は、例えば、メタクリル酸メチルモノマー予備形成したアクリル酸イソオクチル/メタクリル酸ジメチルアミノエチルのポリマー状主鎖にグ

ラフト結合することによつて得ることができる。その他の同様に有効な接合は予偏形成の軟質の耐応性アクリルポリマー状主鎖に対する予偏形成高Tgポリマー状成分のグラフト結合である。そのような組成物は、例えば、硬質ヒドロキシ-末端ポリスチレン成分を予偏形成のアクリルモノマー系主鎖にグラフト結合することによつて得ることができる。

これらおよびその他の有用なグラフト結合技法は Noshay や McGrath, による Academic Press (1977) の Block Copolymers, 2 章、13-16 頁中の微観に、そしてより詳細には Graft Copolymers, Battaerd and Tregear, J.Wiley & Sons (1967) 中に記載されるように周知である。

本発明に従つてつくる接着性コポリマー組成物は慣用の塗布技法によつて好適な可視性または非可視性基材材料上に容易に塗布して本発明に係わる塗布した接着性シート物質を生産する。可視性基材材料はテープ基地として通常使用する材料ま

たは何等かその他の可視性材料の何れでもよい。本発明の接着性組成物用に有用な通例のテープ基地として使われる可視性基材材料の典型的例には紙製のもの、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル(例えば、ポリエチレンテレフタート)、酢酸セルロースおよびエチルセルロースのようなプラスチックフィルムを含む。

基材材料はまた合成または天然の材料、例えば、綿、ナイロン、レーヨン、ガラス、セラミック材料およびこれに類するものの糸でつくつた織つた布または天然または合成繊維またはこれらの配合物の空気洗浄ウエーブのような不感布のような織物でつくることも可能である。基材材料はまた金属、金属性化ポリマー、フィルム、またはセラミックシート材料でつくることができる。塗布したシート材料はラベル、テープ、標識、縫い、縫合証印、およびこれに類するもののような psa 組成物が利用される慣用的に公知の何れの物品の形態もとることができること。

39

本発明の psa 組成物はロール塗布、吹付け塗布、カーテン塗布およびこれに類するもののような種々の通例の塗布技法の何れによつても塗布することができる。psa 組成物はこの目的のための好適な慣用の塗布装置を使用して溶性せずに押し出し塗布、共押出し、ホットメルト塗布およびこれに類する方法で塗布することもできる。下塗りを使用することもできるがこれは常に必要なものではない。

本発明の接着力剤は引続く交叉結合なしで改良された剪断強さを与えるけれども、もしも必要ならば、射線エネルギーまたは化学的手順を使用して接着剤性質の「四重」の均衡を乱すことなく交叉結合させることによつてさらに溶剤抵抗および光化学的または酸化性影響力に対する抵抗を得ることができる。

40

実施例

下記の詳細記述はビニル末端ポリマー状モノマー(Cモノマー)および種々のA、BおよびCモノマーによつてつくる種々のコポリマー接着剤組成物の典型的調製を含む。AおよびBモノマーは後文で第Ⅰ表中に示す。CモノマーはC-1からC-17までとして識別しそして第Ⅱ表中に明確に詳細に記載する。本発明に従つてつくつた実施例1-74のpsa組成物は第Ⅲ表中に示す。その他の番号を付した実施例は第Ⅳ表の後に続く。実施例中の総ての部は別に指定しない限り重量による。

術語の定義

数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)、およびZ-平均分子量(M_z)はポリマー試料の分子量分布の周知の数理的記述である。

「P」と略記した多分散度はポリマーの分子量分布の尺度でありそして M_w/M_n として定義される。

上述のそれぞれはポリマー化学者その他によつて使われる周知の述語である。これらの述語の語

前のそれ以上の解説は Experimental Methods in Polymer Chemistry, Wiley and Sons, 1981, 3 章の表題「Molecular Weight Averages」、57 - 61 頁中に見出されるであろう。

試験方法

各実施例の psa 塗布可撓性シート材料を評価するために使用した試験方法は工業標準試験である。標準試験は American Society for Testing and Materials (ASTM)、Philadelphia, Pennsylvania および Pressure Sensitive Tape Council (PSTC)、Glenview, Illinois の種々の出版物中に詳細に記載されている。標準的試験方法は詳細に下に記述する。標準的試験法のそれぞれの出典も与えられる。

剪断強さ (参考文献: ASTM : D3654 - 78 ; PSTC - 7)

剪断強さは接着剤の接着性または内部強さの尺度である。これは接着性ストリップを標準の平らな表面からそれが貼付されている表面と平行する方向に一定圧力で引張るのに要する力の量に基づく。

43

(11/75)

剝離接着力は固有の角度と除去速度で測定した試験パネルから塗布した可撓性シート材料を除去するために要した力である。実施例中この力は塗布したシートの幅 100 mm ($\text{N}/100\text{mm}$) についての Newton で表現する。手順は次のようにある：

- 1). 12.5 mm 幅の塗布したシートを清潔なガラス試験板の水平表面に少なくとも 12.7 條状 cm を固く接觸させて適用する。ストリップの適用には硬質ゴム ローラーを使用する。
- 2). 塗布したストリップの自由端を後方に二重に折返してそれ自身がほとんど触れるようにすると除去角度は 180° になるであろう。自由端を接着試験機の物差しに結合する。
- 3). ガラス試験板を引張り試験機のジョー (jaw) に固定し、本機は 2.3 m/min の一定速度で板を物差しから遠くへ移すことができる。
- 4). テープがガラス表面から剝離されたときに Newton による物差しの読みを記録する。データは試験中に観察された数の範囲として報告さ

れている。これは標準面積の接着剤を塗布したシート材料を不鏽鋼シートパネルから一定の標準荷重の応力下で引張るのに要する時間(分)に関して測定する。

試験は各ストリップの 12.5 mm × 12.5 mm 部分をテープの一方の端の部分を自由にしてパネルに固く接觸するようにして不鏽鋼パネルに適用した接着剤を塗布したストリップについて行つた。塗布したストリップを付着させたパネルを齒板 (rack) 中にパネルが延長したテープの自由端と 178° の角度をつくるように固定し次いでこれを塗布したストリップの自由端から吊下げ重量として適用した 1 kg の力の適用によって伸張する。180° より少ない 2° は何らかの剝離力を無効にするために使用されこのようにして剪断力のみを一試行において測定して、より正確に試験を行なつていているテープの保持力を決定することを保証する。試験パネルから分離するための各テープ見本に対する経過時間を剪断強さとして記録する。

剝離接着力 参考文献: ASTM D3330-78 PSTC-1

44

れる。

固有粘度測定

本発明の教示から引き出される利益を理解するためには、剪断強さおよび加工性における改良を接着剤および接着剤中に配合されるポリマー状モノマーの分子量と関連させることが必要である。この目的に対して、接着剤の希釈溶液の粘度の測定は同一条件下で行つた対照実験と比べた場合明瞭に改良程度を示す。これは顕著な比較値でありそして絶対値は必要でない。

固有粘度は慣用の手段によつて 25°C に調節した水浴中で Cannon-Fenske #50 粘度計を使用して 10 ml のポリマー溶液 (酢酸エチル中のポリマーのデシ立当り 0.2 g) の流れ時間を測定する。実施例および比較のために行つた対照実験例は同一条件下で試験した。

ゲル透過クロマトグラフィー

ポリマー状モノマーの分子量分布および側鎖強化成分を与えるためにポリマー状モノマーを利用する psa の特徴付けは慣用のゲル透過クロマトグ

ラフィー (GPC) によつた。

10^0Å 、 10^1Å 、 10^2Å 、 10^3Å 、 500Å および 100Å の寸法の 6 つのウルトラ STYRAGEL® を装備した高性能液体クロマトグラフ、Hewlett-Packard Model 1084B を全測定に使用した。試料はジエチルエーテル中のジアゾメタンによつて前処理した。乾燥後、試料を 0.25% (w/v) の濃度でテトラヒドロフラン中に溶かしそして 0.5 マイクロメーターのポリテトラフルオロエチレンフィルターを通して滤した。試料は 170 μl から 200 μl までの容量で注入しそして 40°C に維持したカラムを通して $1\text{ ml}/\text{分}$ の速度で溶出させた。溶剤としてテトラヒドロフランを使つた。示差屈折計検知器は Hewlett-Packard Model 79877A でありそして UV 検知器は Hewlett-Packard Model 79875A であつた。系はポリスチレン標準を使用しそしてリニアーリーストスクエヤーフィット (linear least square fit) を用いて校正した。総ての GPC 計算は Hewlett-Packard Model 3388 積分器によつて行ないそして総ての分子量平均はポリス

つた。温度計、機械攪拌機、隔膜、Dean-Stark トランプおよび緩和器を取り付けた 5 立、四ツロフラスコに 2400 ml の試薬級シクロヘキサンを注入しそしてその中で緩いアルゴン流下でシクロヘキサンを加熱還流させた。シクロヘキサンの少量 (200 ml) をトランプを通して除去して系から水を排除し、およそ 2200 ml (1694 g) のシクロヘキサンを残した。

ステレンモノマーを 200 メッシュ のシリカゲル上にアルゴンの下で通して清浄化しそして次に 100 ml (89.28) のこのステレジモノマーを注射によつて隔膜を通して反応フラスコ中に挿入してシクロヘキサン中のステレンモノマーの 5 重量% 溶液をつくつた。シクロヘキサン中の第二ブチルリチウムの 1.1 モル溶液約 5 から 10 滴までを 1 滴づつモノマー溶液 (約 50°C まで冷やしておいて) 装置に弱黄色が持続するまで加えた、これは不純物との反応の完結を示す。次いで 16.2 ml (17.8 ミリ当量第二ブチルリチウム) の溶液を急速に加えると発熱反応が起きた。冷却しなが

チレン当量分子量である。分子量平均および多分散度は受容された実地に従つて計算した。GPC 試験方法はさらに「Modern Size Exclusion Liquid Chromatography」Practice of Gel Permeation Chromatography John Wiley and Sons, 1979 中に説明される。

「C」モノマーの調製

特許請求の範囲中およびここで「C」モノマーとして認定したポリマー状ビニル末端モノマーは下に記載するようにしてつくる。

「C」モノマーは前の記述中および表中に「C」モノマー類「C-1」「C-17」として識別する。反復モノマー単位の特殊な詳細 ('反復単位')、停止の化学的型 ('停止')、重量平均分子量 (最も近い $1,000$ にまるめる) ('分子量') および多分散度 ('多分散度') は第 II 表中に与える。

モノマー「C-1」

約 $4,000$ の平均分子量を有するメタクリラートー末端ポリスチレンポリマー状モノマーをつく

らフラスコ内容物を 65°C に保つた。約 1 時間後に重合は実質的に完了するので次いで温度を 35°C まで下げた。酸化エチレンガスを反応混合物の上から加えそしてポリスチリルリチウムの橙色が完全に消滅するまで溶液を 15 分間急速攪拌した。次いで 5 ml (5.7 g) の新たに蒸留した塩化メタクリロイルによつて反応を急冷し、室温まで冷却しそして室温で約 1 時間攪拌した。

生じた粗ポリマー溶液を次におよそ $\frac{1}{3}$ の容量に縮減しそして過大量のイソプロパノールに滴下して加えた。沈殿したポリマーを大型の焼結したガラス漏斗に集め、環境条件下で一晩乾かし、さらに 65°C で 24 時間強制空気炉中で乾かしそして最後に完全に真空中で乾かした。

ゲル透過クロマトグラフィーは 3837 の数平均分子量 (M_n) および 4448 の重量平均分子量 (M_w) を示し、多分散度 (P) は 1.16 の結果となつた。

モノマー「C-2」

大体はモノマー「C-1」の調製に対して上に示した手順に従つて約 9000 の平均分子量を有

するメタクリラート-末端ポリスチレンポリマー状モノマーをつくつた。しかし、このモノマーの調製においては 150g (1.44モル) のステレンを 1155g のシクロヘキサンを含むる立の Morton フラスコに装入して 11.5 重量% の溶液を得た。この溶液を約 50°C に熱しそしてシクロヘキサン中の第二ブチルリチウムの 1.4 モル溶液を倒下によつて弱黄色が持続するまで加え、次いで 10.7 ml の追加の第二ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液を急速に加えた。冷却によつて反応混合物を 65°C に保つた。約 1 時間後、溶液を 35°C に冷やしそして次に酸化エチレンを反応混合物の上に導入しこれを急速に約 15 分間ポリスチリルリチウムの橙色が消滅するまで攪拌した。次いで 5ml (51.2 ミリ当量) の塩化メタクリロイルによつて反応を急冷した。ポリマー溶液を上記のようにして容積を減じそしてポリマーを沈殿させそして乾燥させた。ゲル透過クロマトグラフィーは 8394 の数平均分子量、8842 の重量平均分子量および 1.05 の多分散度を示した。

51

予めポリスチリルリチウムから蒸留した 2100g のシクロヘキサンを装入した。シクロヘキサンを 50°C に熱しそしてシクロヘキサン (23.4 ミリモル) 中の第二ブチルリチウムの 1.17 モル溶液 20ml を注射器によつてフラスコに加えた。精製したステレンモノマー (350g) を一度にフラスコに加えると発熱反応が起つた。冷却によつて温度を 74°C 以下に保ちそして次に、1 時間の間反応混合物をおよそ 50°C に維持した。その後混合物を 40°C に冷やしそして予め水酸化ナトリウム上を通した酸化エチレンを激しくかきませながらポリスチリルリチウムの赤色が弱黄色に変るまで導入した。そのとき 1.4g (23.4 ミリモル) の酢酸を加えて反応を急冷した。反応混合物を乾燥空気で饱和させ、10.9g (70.2 ミリモル) のメタクリル酸 2-イソシアノエチルおよび 4 個のジオクト酸触媒を加え、そして得られた混合物を 60°C に熱しそしてこの温度を 14 時間保つた。

次に混合物を冷却しそして 30 立方のメタノ-

モノマー「C-3」

前記モノマー「C-1」の調製で用いた手順に従つて約 12,000 の平均分子量を有するアクリラート-末端ポリスチレンポリマー状モノマーをつくつた。ステレンモノマー (262.5g) を 2500ml (1925g) のシクロヘキサンに加えて 12 重量% の溶液をつくつた。シクロヘキサン中の第二ブチルリチウムの 1.4 モル溶液をモノマー溶液に加えそしてモノマー「C-1」について記述したようにして反応を進行させた。新たに蒸留した 5ml (5.7g) の塩化アクリロイルで反応を急冷した。生じたポリマーの分析結果は次のようであつた: M_n 10,249, M_w 13,748 および P 1.34。

モノマー「C-4(a)」

平均分子量 20,000 を有するメタクリラート-末端ポリスチレンポリマー状モノマーをつくつた。機械的攪拌機、ガス入口、凝縮器、添加漏斗および温度計を装置しそして乾燥アルゴンでパージした火炎乾燥の 5 立ガラス製五ツロフラスコに

52

ル中でポリマーを沈殿させ、真空乾燥して 340g (97% 収率) のメタクリラート-末端ポリスチレンモノマーを得、これは数平均分子量 16,700、重量平均分子量 18,036 および多分散度 1.08 を有していた。

モノマー「C-4(b)」

約 10,000 の平均分子量を有するメタクリラート-末端ポリスチレンポリマー状モノマーをつくつた。手順はモノマー「C-4(a)」の調製に用いたものと同一であつたがリチウム開始剤とステレンモノマーの量は C-4(a) 分子量の約半分、即ち 10,000 のポリマー状モノマーを生じるよう選んだ。生じたモノマーをゲル透過クロマトグラフィーによつて分析して次の結果を与えた: M_n 9,600; M_w 10,464 および 1.09 の多分散度。

モノマー「C-5」

約 12,000 の平均分子量を有するアクリラート-末端ポリ(tert-ブチルスチレン)ポリマー状モノマーをつくつた。162ml (143.2g)

53

—522—

54

の tert.-ブチルスチレンを無水状態で反応フラスコ中の 2500 ml のシクロヘキサンに加えて溶剤中の 6.9 重量% のモノマー溶液をつくつた。シクロヘキサン中の第二ブチルリチウムの 1.25 モル溶液のおよそ 5ないし 10 滴をモノマー溶液に加えて不純物を除去しそして次に 11.8 ml (14.7 ミリ当量) の第二ブチルリチウムを急速に加えると発熱反応を生じた。冷却によつて温度を 65 °C に保つた。反応完結時に混合物を 35 °C に冷却し、酸化エチレンガスを導入してポリスチリルリチウムと炭質的に反応させそして得られた混合物を 5 ml の塩化アクリロイル (5.7 g, 63 ミリ当量) で急冷した。溶液の浴槽を縮減しそして前記のようにイソブロパノールに加えてポリマーを沈殿させこれを乗めて乾かした。分析結果は次のようにあつた: \bar{M}_n 11,130; \bar{M}_w 12,570 および多分散度 1.13。

モノマー「C-6」

アクリラートー末端ポリ(アルファ-アーメチルスチレン)ポリマー状モノマーをつくつた。アルフ

55

モノマー「C-7」

約 22,000 の平均分子量を有するアクリラートー末端ポリスチレンポリマー状モノマーをつくつた。2500 ml (1925 g) のシクロヘキサン中に 270 ml (245.7 g) のステレンモノマーの 11.3 重量% 溶液をつくりそしてモノマー「C-1」について示した手順に従つて第二ブチルリチウム (1.23 ミリ当量) の 1.25 モル溶液 9.8 ml をこの溶液に加えて \bar{M}_n 20,231; \bar{M}_w 24,722 および \bar{M}_z 1.22 を有するポリマー状モノマーをつくつた。

モノマー「C-8」

1800 ml (1386 g) の乾燥させたシクロヘキサン、268 ml (244 g) のステレン、シクロヘキサン (8.13 ミリ当量) 中の第二ブチルリチウムの 1.1 モル溶液 7.4 ml を使用しそして 7.5 ml の塩化メタクリロイルで急冷して約 30,000 の分子量を有するメタクリラートー末端ポリスチレンポリマー状モノマーをつくつた。ポリマー状モノマーは \bar{M}_n 22,371; \bar{M}_w 26,855 および

アーメチルスチレン (498 g) を 2.5 立の乾燥させたテトラヒドロフランに加え、生じた溶液を 1.4 N の第二ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液で持続する橙色に達するまで滴定しそして次に、フラスコ内容物が環境温度 (23 °C) である間に、65 ml の第二ブチルリチウム溶液 (91 ミリ当量) を全部一度に加え、発熱反応を起こさせた。温度は 26 °C に上つた。ドライアイス-2-ブロパノール浴中で冷やして温度を -70 °C に下げそして -70 °C の温度に 45 分保つた。液状酸化エチレン (15 g) を次に加えたが反応は起づたよう見えなかつた。冷却浴を取除きそして反応混合物が -30 °C に固まるのを許容するとその時点で酸化エチレンはリビングアニオンと反応しそして色が赤血から透明に変つた。反応混合物を 30 g のアクリロイルアルコールの添加によつて停止させその間混合物は 0 °C に維持した。得られたポリマーを 2-ブロパノール中で沈殿させそして乾かした。分析結果: \bar{M}_n 6,321; \bar{M}_w 10,632; \bar{M}_z 1.68。

56

\bar{M}_z 1.20 を有していた。

モノマー「C-9」、「C-10」、「C-11」

下記の手順によつて高多分散度を有するメタクリラートー末端ポリスチレンポリマー状モノマーをつくつた: 2 立の三つ口 Morton フラスコに 700 ml のシクロヘキサンを装入しこれをアルゴン気流下で 600 ml に濃縮した。シクロヘキサンを室温まで冷却し、次いで注射器によつて 7.5 ml のステレン (68.2 g) を加えた。次いでシクロヘキサン中の第二ブチルリチウムの 1.25 M 溶液 6 ml を 25 ml のシクロヘキサンで希釈して 45 °C に保持したステレン溶液に滴下して加えた。添加は 1.5 分で完了しその後反応混合物をさらに 10 分間かきませそして室温に戻した。次いで酸化エチレンを注射器によつて急速攪拌中の溶液に混合物が無色になるまで加えた。その時点で、2 ml の塩化メタクリロイルを加えた。生じた溶液の $\frac{1}{2}$ の溶液に縮減し、次に急速に 2-ブロパノール (800 ml) 中に注ぎ入れ生成物を沈殿させこれを乾燥させた。この手順を二つの追加モノマー調製に対し

て繰り返した。希望するより大きいままたはより小さい分子量範囲をつくるために開始剤の量と添加時間を変えた。これらの調製の結果高多分散度の三つのメタクリラート-末端ポリスチレンポリマー状モノマーをつくつた：

モノマー	反復単位	停止	分子量	多分散度
0-9	ステレン	メタクリラート	18,000	1.94
0-10	ステレン	メタクリラート	20,000	1.92
0-11	ステレン	メタクリラート	22,000	2.26

モノマー「0-12」

遊離基法を使用して約18,000の平均分子量を有するメタクリラート-末端ポリスチレンポリマー状モノマーをつくつた。

ステレンモノマー(300g、2.88モル)、オグリコール酸(メルカプト酢酸)(15g)およびキシレン(300g)を窒素でバージした1立分別樹脂フラスコ中で合わせて急速搅拌しながら⁸⁰105°Cに加熱した。⁸⁰mlのテトラヒドロフランに溶かした12gの4,4'-アゾビス

モノマー「0-13」

モノマー「0-1」に示した手順に従つて平均分子量10,000を有するメタクリラート-末端ポリビニルトルエンポリマー状モノマーをつくつた。反応フラスコへの装入は1.750mlのシクロヘキサン、1.65mlのビニルトルエンおよび1.1mlの1.4モル第二ブチルリチウム-シクロヘキサン浴液で、急冷には4mlの塩化メタクリロイルを用いた。ポリマー分析は次の結果を得た： \bar{M}_n 9,132； \bar{M}_w 10,096およびP 1.11。

モノマー「0-14」

平均分子量10,000を有するアクリラート-末端ポリメチルメタクリラートポリマー状モノマーをつくつた。再結晶し乾燥させた5部のフルオレンを搅拌機、温度計、アルゴン入口およびゴム隔膜を設けた1,000ml三ツロフラスコ(これらの総ては予め火炎処をしておいた)の中に入れた。乾燥テトラヒドロフラン40.0部をフラスコ中に蒸留して入れそして第二ブチルリチウムのシクロヘキサン中の1.4N浴液15部を隔膜を通して加

(4-シアノ吉草酸)(98%活性)、を1滴づつフラスコに2時間に亘つて加えた。105°Cで30分間追加加熱した後0.5gのヒドロキノンを加えそしてフラスコを多量の空気で洗つた。反応混合物を室温まで冷却しそして生成物を2-プロパノール中に沈殿させ、テトラヒドロフラン中に再溶解し、2-プロパノール中に再沈殿させ、複数回して乾かした。

生成物(25g、2.5ミリ当量COOH)を500ml丸底フラスコに入れそして100gのキシレン中に溶かした。N,N-ジメチルベンジルアミン(0.5g)およびメタクリル酸グリシル(1.8、7.5ミリ当量)をフラスコに加えそして混合物をかきませて4時間加熱攪拌させた。その後混合物を室温まで冷やしそして生じたポリマーを2-プロパノール中で沈殿させ、テトラヒドロフラン中に再溶解しそして再度2-プロパノール中で再沈殿させた。次いでポリマーを60°Cにおいて一晩真空乾燥しそして分析して次の結果を得た： \bar{M}_n 8,792； \bar{M}_w 17,503およびP 1.99。

え、僅かのアルゴン圧の下でフルオレニルリチウムの橙-赤色浴液が生じた。フラスコ内容物を-76°Cに冷やしそして65部の乾燥させた新たに蒸留したメタクリル酸メチルを隔膜を通して急速に加えた。反応温度は急に-20°Cまで上りそして冷却によつて徐々に-76°Cに戻つた。1時間搅拌した後、3部の塩化エチレンをフラスコ中に吹き込みそしてフラスコを-10°Cに保つて液体を橙-赤色から淡黄色に変えた。次いで塩化アクリロイル(3部)を急冷するため加えた。次に反応混合物を室温にあたためそして滴下しながら4立のヘキサンに激しくかきませながら加えて白色固体を沈殿させた。固体物を離し、乾かし、トルエン中に再溶解し、離して不純物を除きそしてメタノール中で再沈殿させた。その結果生じた固体物は次の性質を有するポリマー状モノマーであつた：重量平均分子量10,420および多分散度2.6。

モノマー「0-15」

ビニル-末端ポリメチルメタクリラートポリマ

一状モノマーをつくつた。搅拌器、温度計、アルゴン入口およびゴム隔膜を装備し予め火炎乾燥させた500ml四つロフラスコに再結晶そして乾燥したフルオレン(0.83部)を入れた。テトラヒドロフラン(200部)をカリウムケチル(ketyl)からフラスコ中に蒸留して入れそしてシクロヘキサン中の第二ブチルリチウムの1.4N浴液3部を加えて、橙赤色浴液を生じた。フラスコ内容物を-76°Cに冷やしそして50部のメタクリル酸メチルを滴下しながら30分に亘つて加えその間温度を-76°Cと-70°Cの間に保つた。この温度をさらに10分間かきませながら維持した。臭化アリル(1.0部)を加えそして同一温度に保ちながら3時間搅拌を続けた。フラスコ内容物を次いで室温まであたためそして浴液を滴下して2立のヘキサンに加えることによつて生成物を単離した。生じた白色固体を譲り分けそして乾かした。分析は平均分子量13,867および多分散度1.2を示した。

モノマー「C-16」

63

を加え引き続きステレン(275.5g)の浴液およびtert.-ブチルスチレン(49.1g)を加えた。モノマーはシリカゲルおよび次にアルミナを通過させて予め精製した。冰浴で冷却したけれども昇熱反応のため最高温度は72°Cに達した。1時間後過剰の鹼化エチレン(NaOH粒上を通した)を激しく搅拌しながら約40°Cの反応温度において導入した。混合物は酢酸(0.031モル)によつて急冷した。

室温まで冷却した後、反応混合物を乾燥空気で飽和させそしてメタクリル酸2-イソシアナトエチル(11.2g、0.0720モル)およびジラウリン酸ジブチル錠(4滴)触媒で処理した。14時間後混合物をメタノール中で沈殿させて278gの生成物を与えた($M_n = 8450$: $P = 1.09$)。

実施例1

95部のアクリル酸イソオクチルおよび5部のアクリル酸のコポリマーから成る対照実施例接着剤をつくつた。

ガラス反応瓶に178gのアクリル酸イソオクチ

モノマー「C-14」について略述した手順に従つてポリメチルメタクリラートポリマー状モノマーをつくつた。充分なメタクリル酸メチルが加えられた時点で多分散度4.1を有する約7,000の分子量に反応せしめた。このモノマーは末端基分析によつて測定したところ末端ビニル基を有さず従つて「死んだ」モノマーとみなした。これは引き続きアクリル酸イソオクチルとの共重合を試みが化学的に反応しなかつた。

モノマー「C-17」

分子量10,000を有するメタクリラート-末端コポリスチレン/tert.-ブチルスチレンモノマーをつくつた。Dean-Starkトラップ、凝縮器、添加漏斗、温度計、入口管、および機械的搅拌機を備えた乾燥五つロ5立フラスコに2260gのシクロヘキサンを装入した。シクロヘキサンをアルゴン下で加熱還流そして蒸留によつて200mlを除去した。シクロヘキサンの温度を約45°Cに冷やしたときには第二ブチルリチウム(シクロヘキサン中の1.1モル溶液27.8ml、0.031モル)

64

ル、1.0gのアクリル酸、0.5gの四臭化炭素と99.5gのアクリル酸イソオクチルから成る2.0gの原液、30gの酢酸エチルおよびE.I. DuPont Companyから商標名「VAZO」64で入手できる0.06gの2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)遊離基開始剤を入れた。反応瓶を窒素でパージそして密封した。反応瓶を55°Cの浴中に置きそしてその中で24時間混転して0.71の固有粘度を有したポリマーをつくつた。ポリマーを37マイクロメーターのポリエスチルフィルム上に塗布して25マイクロメーターの乾燥塗り厚を与えた。塗布したフィルムを16時間平衡させそしてその後一定温度および湿度下で試験した。試験結果は第Ⅰ表中に示す。

実施例2

実施例1に記載した技法を使つて90部のアクリル酸イソオクチルおよび10部のアクリル酸から成り0.78の固有粘度を有する対照コポリマー接着剤組成物をつくつた。しかし、5部のアクリル酸の代りに10部のアクリル酸を用いてこのコ

ポリマーをつくつた。反応瓶に16gのアクリル酸イソオクチル、2.0gのアクリル酸、実施例1で使つた2.0gの原液、30gの酢酸エチルおよび0.06gの遊離基開始剤を装入した。試験結果は第Ⅲ表中に示す。

実施例3-10

アクリル酸イソオクチル、アクリル酸および前に「モノマーC-1」として認定したメタクリラート-末端ポリマー状モノマーの種々の組から成るpaa組成物をつくつた。ガラス反応瓶中でメタクリラート-末端ポリマー状モノマーをアクリル酸イソオクチル、アクリル酸、30.0gの酢酸エチルおよび0.06gの開始剤(「VAZO」64)と合体した。瓶を窒素でバージし、密封し、55°Cの水浴中で24時間混転しそして生じた接着剤組成物を3.7マイクロメーター厚のポリエステルフィルム上に塗布し乾燥塗り厚25マイクロメーターをつくりそして試験した。

メタクリラート-末端ポリマー状モノマー(C)、アクリル酸イソオクチル(A)、およびアクリル酸(B)の量は下表に示す。

67

これらの実施例は衝撃性に達する水準まで「C-1」を増すことによつてもたらされた剪断強さの改良を示す。それらはモノマー「C-1」を控え目な水準に保ちながらアクリル酸を減じることによつて剪断強さの犠牲において如何に接着性を改良できるかを示す。

実施例11

実施例3-10における「C-1」の分子量の2倍以上のモノマー「C-2」(M_w 9000)を実施例3-10で使用したものと同一手順によつてアクリル酸イソオクチル(A)およびアクリル酸(C)と共に重合させた。

実施 番 号	モノマー			剪 断 (分)	剝離 N/100mm
	[A]	[B]	[C]		
11	87.5	6.5	6.0	0.79	3,073 59

同一比のA:B:Cモノマーおよびおよそ等しい固有粘度を有する上の実施例4と比べると、「C」モノマーグラフトの分子量が2倍になると剪断強さが6倍になることが判る。

実施例12

実施 番 号	モノマー			I.V.	剪 断 (分)	剝離 N/100mm
	[A]	[B]	[C-1]			
3	90.5	6.5	3.0	—	26	66
4	87.5	6.5	6.0	0.87	540	48-53 S
5	84.5	6.5	9.0	0.84	3,234	50
6	81.5	6.5	12.0	0.81	4,474	18-48 S
7	78.5	6.5	15.0	—	8,186	0-66 VS
8	73.5	6.5	20.0	—	10,000+	4-61 VS
9	88.0	3.0	9.0	0.80	158	70
10	82.0	3.0	15.0	—	544 P.O.	50

S = Shocky (衝撃性) : VS = Very Shocky (極めて衝撃性)

P.O. = Pop off (急になくなる)。

68

上の実施例3-10に記載した手順に従い下記の成分を使用して89.3部のアクリル酸イソオクチル、4.7部のアクリル酸および6部のビニル-末端ポリマー状モノマー「C-3」から成るpaa組成物をつくつた：

成 分	重量部
アクリル酸イソオクチル	89.3
アクリル酸	4.7
モノマーC-3	6.0

剪断および接着性値は第Ⅲ表を参照のこと。

実施例13-17

実施例3-10中に記載した手順に従い、ビニル-末端ポリマー状モノマーC-4(D)を使って種々のコポリマーpaa組成物をつくつた。

実施例番号	アクリル酸イソオクチル(%)	アクリル酸(%)	ビニル-末端ポリマー状モノマー(%)
13	90	なし	10
14	85	なし	15
15	80	なし	20
16	76	4	20
17	81	4	15

生じた接着剤を 50 マイクロメーター ポリエスチルフィルム上に塗布しそして上記のように試験した。第Ⅰ表中に示す結果は少量のアクリル酸添加によつて剪断強さと剝離強さが劇的に増進することを示す。

実施例 18-27

種々の量のビニル-末端ポリマー状モノマー 0-4 (a) をアクリル酸イソオクチルおよびアクリル酸に添加する効果を次の実施例において旨及する。これらの結果は少量のアクリル酸とマクロマーを結合する相乗効果を示す。剪断および接着力値については第Ⅱ表を参照のこと。

実施例番号	アクリル酸イソオクチル(%)	アクリル酸(%)	ビニル-末端ポリマー状モノマー(%)
18	94	2	4
19	91	2	7
20	91	5	4
21	88	2	10
22	88	5	7
23	88	8	4
24	90	4	6
25	89	3	8
26	89	3	8
27	89	3	8

実施例 28-30

コポリマーの paa 接着性質に対する主鎖分子量(固有粘度によつて相互関連させた)の効果を、ビニル-末端ポリマー状モノマー 0-4 (a) の量を一定に保ち一方固有粘度を 1.50 から 1.20 さらに 1.05 と減じて立証する。

71

実施例番号	アクリル酸イソオクチル(%)	アクリル酸(%)	ビニル-末端ポリマー状モノマー(%)
28	88	8	4
29	88	8	4
30	88	8	4

実施例 31-36

極性モノマーアクリル酸をアクリルアミドによる樹き代えの効果を観察する。アクリルアミドの水準を剪断強さを増加させるために、もしも留むならば、引き上げ、一方ビニル-末端ポリマー状モノマーの水準は最小に保つ。

実施例番号	アクリル酸イソオクチル(%)	アクリルアミド(%)	ビニル-末端ポリマー状モノマー(%)
31	89.5	3	7.5
32	87.5	2.5	10
33	85.5	2	12.5
34	83	2	15
35	93	3	4
36	91	2	7

実施例 37

84.6 部のアクリル酸イソオクチル、9.4 部の

72

アクリル酸、6.0 部のビニル-末端ポリマー状モノマー 0-5 からコポリマー接着性組成物をつくりた。

ガラス反応瓶中で 1.28 のビニル-末端ポリマー状モノマー 0-5 を 16.9 g のアクリル酸イソオクチル、1.9 g のアクリル酸、18 g の酢酸エチル、12 g のトルエン、および 0.06 g の遊離基開始剤(「VAZO」64)と合わせた。瓶を窒素でバージし、密封しそして 55 °C の水浴中で 24 時間混転してポリマーをつくりこれを 37 マイクロメーター ポリエステルフィルム上に塗布して乾燥厚さ 25 マイクロメーターを与えた。

実施例 38 - 40

アクリル酸イソオクチル、アクリル酸およびビニル-末端ポリマー状モノマーC-6を含む接着性コポリマーをつくつた。

実施例番号	アクリル酸イソオクチル	アクリル酸	ビニル-末端ポリマー状モノマー
38	90.5	6.5	3
39	87.5	6.5	6
40	84.5	6.5	9

実施例 41 - 42

重量平均分子量22,000を有するビニル-末端ポリマー状モノマーC-7の変化量の効果を示すために比較を行つた。

実施例41は89.3部のアクリル酸イソオクチル、4.7部のアクリル酸および6部のビニル-末端ポリマー状モノマーC-7からなりそして0.62の固有粘度を有した。この材料は剪断強さ値20分および100mmにつき70Newtonの剥離接着力を有したことを見記する。

対照的に、実施例42は83.6部のアクリル酸

75

ノマーの有用性を証するためにアクリル酸イソオクチル、アクリル酸およびビニル-末端ポリマー状モノマーC-9を共重合させることによつて接着性組成物をつくつた。実施例46、47および48はそれぞれビニル-末端ポリマー状モノマーC-9、10および11を使つた。

実施例 49

前の実施例の手順に従つて、瓶に1.2gのモノマーC-12、16.5gのアクリル酸イソオクチル、1.3gのアクリル酸、30gの酢酸エチル、アクリル酸イソオクチル中の0.5%四臭化炭素連鎖移動剤の1gおよび0.06gの遊離基開始剤(VAZO-64)を挿入してアクリル酸イソオクチル、アクリル酸および遊離基法でつくつたビニル-末端ポリマー状モノマーC-12のコポリマーをつくつた。

この実施例は遊離基重合によつてつくつたビニル-末端ポリマー状モノマーから極めて受容し得る接着剤をつくることができるることを示す。性能は第Ⅲ表を参照のこと。

イソオクチル、4.4部のアクリル酸および12部のビニル-末端ポリマー状モノマーC-7を含み、固有粘度0.47を有していた。試験した場合、実施例42の接着剤組成物は剪断強さ値129.2分および剥離接着値100mmにつき46Newtonを有した。

剪断強さによつて測定したような接着力におけるこの劇的な差はビニル-末端ポリマー状モノマーの側鎖のポリマー状成分の含有効果および如何にその長さおよび接着剤のコポリマー主鎖に沿つた側鎖基の頻度が塗布したシート材料の性質に影響するかを立証する。

実施例 43 - 45

アクリル酸イソオクチルおよび分子量30,000を有するビニル-末端ポリマー状モノマー(モノマーC-8)および0から6までの量を変えたアクリル酸から接着性組成物をつくつた。性質および結果は第Ⅲ表中に示す。

実施例 46 - 48

高多分散度を有するビニル-末端ポリマー状モ

76

実施例 50

アクリル酸イソオクチル、アクリル酸およびポリビニルトルエンポリマー状成分を有するビニル-末端ポリマー状モノマーC-13の共重合によつてPVA組成物をつくつた。この実施例の塗布したシート材料の剪断強さと剥離接着性をポリスチレンポリマー状成分を有するビニル-末端ポリマー状モノマーを含む実施例、例えば実施例4と比較すると「2」セグメントとしてのポリビニルトルエンの有効性が判る。

実施例 51 - 53

C-3ビニル-末端ポリマー状モノマーを使用して下記の三つの接着性組成物をつくつた。主鎖の組成物は下記に示すように変えた。

実施例番号	アクリル酸イソオクチル	アクリル酸2-エチルヘキシル	アクリル酸メタクリル酸メチル	メタクリル酸ラウリルマグネシウム	ビニル-末端ポリマー状モノマー
51	82	なし	5	7	なし 6
52	64	*	5	なし 25	6
53	なし	89	5	なし なし	6

実施例 54 - 60

種々の酸性モノマーを使用してアクリル酸イソオクチルおよびビニル-末端ポリマー状モノマーC-2を含む接着性組成物をつくつた。

成分	54	55	56	57	58	59	60
ビニル-末端ポリマー状モノマー	6	6	6	2	6	6	6
アクリル酸イソオクチル	90	90	90	92.2	90	90	90
アクリル酸	4						
メタクリル酸		4					
イタコン酸		4					
アクリルアミド			5.8				
メタクリルアミド			4				
アクリルニトリル				4			
メタクリルニトリル					4		

実施例 61 - 66

アクリル酸イソオクチル、アクリル酸およびビニル-末端ポリマー状モノマーC-2を88:6:6の重量比で共重合させて接着性組成物をつ

79

タクリル酸ポリメチルはアクリル酸エステル主鎖中に入らなかつた。生じた混合物を静置すると二層に分かれた。

実施例69はアクリル酸イソオクチルのみでつくり固有粘度0.79を有する直合生成物を生じた。この物質を37マイクロメーター・ポリエステル上に塗布して乾燥した塗り厚み37マイクロメーターを与えた。試験をすると、剪断強さは僅かに0.1分でありそして剥離強さは接着剤の接着破損のために決定できなかつた。

実施例 70 - 72

これらの接着剤は実施例67-69に記載したようにして同一の10,000分子量のビニル-末端メタクリル酸メチルポリマー状モノマー(「C-14」)を使ってつくつた。

実施例70は80部のアクリル酸イソオクチル(「A」モノマー);10部のアクリル酸(「B」モノマー)および10部の「C-14」モノマーを有した。

実施例71は対照実施例でありそこでは「C」

くつかが、第1表中に示すような固有粘度範囲を有するように共重合を調節した。

実施例 67 - 69

アクリル酸イソオクチルおよびビニル-末端ポリマー状モノマーC-14の共重合によつて接着性組成物をつくつた。接着性組成物は32.5部の酢酸エチル中に3.5部のモノマーを14部のアクリル酸イソオクチルおよび0.02部のアゾビス(イソブチロニトリル)(「VAZO」64)とともに溶解してつくつた。この混合物を器皿でパージした瓶の中に密封しそして55℃で水浴中で24時間混合した。生じたポリマーは0.74の固有粘度を有しそして37マイクロメーターのポリエステルフィルム上に塗布しそして乾かして37マイクロメーターの接着剤塗り厚みを与えた。

実施例68では、実施例67のC-14モノマーの代りにビニル-末端を有しないメタクリル酸ポリメチルを使つた。このいわゆる「死んだ」マクロマー(「C-15」)をアクリル酸イソオクチルおよびアクリル酸と共に重合した。予期通りに、メ

80

モノマーは省いた。

実施例72は対照実施例でありそこでは「C」モノマーの代りにメタクリル酸メチルで置き換えた。

実施例 73

この接着剤は前の実施例中に要約した手順に従つてつくつたが異なる「C」モノマーによつた。この実施例のビニル-末端メタクリル酸メチルポリマー状モノマー「C-15」は約14,000の分子量および多分散度1.20を有した。

実施例 74

9210A/4AA/4「C-17」(但し「C-17」はメタクリラート停止を有する「85ステレン/15α-プチルステレン」の分子量10,000のコポリマーである)から接着剤をつくつた。

1パイントのこはく色ねじ壺にアクリル酸イソオクチル(73.6g)、アクリル酸(3.20g)、ポリステレン-共-tert. プチルステレンマクロマー(3.20g)、酢酸エチル(160g)、およびアゾビスイソブチロニトリル(0.24g)を

加えた。吐合物をアルゴンによつて5分間ガス抜きを行ないそして60°Cにおいて30時間ラウンダー・オーメーター (launder-O-meter) 中に入れれた。ポリマー浴液を25%固形物にまで希釈しそして50マイクロメーターの下塗りしたポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し200cm²につき500mgの乾燥塗布量を与えた。

第Ⅰ表

「A」モノマー

略語	化合物
EHA	アクリル酸エチルヘキシル
LMA	メタクリル酸ラウリル
IOA	アクリル酸イソオクチル
MMA	メタクリル酸メチル

「B」モノマー

略語	化合物
AA	アクリル酸
MAA	メタクリル酸
ITA	イタコン酸
ACM	アクリルアミド
MACM	メタクリルアミド
ACN	アクリロニトリル
MACN	メタクリロニトリル

第Ⅱ表

「C」モノマー

(ビニル-末端ポリマー状モノマー)

名称	反復単位	末端	分子量	多分散度
C-1	ステレン	メタクリラート	4,000	1.16
C-2	ステレン	メタクリラート	9,000	1.05
C-3	ステレン	アクリラート	12,000	1.34
C-4 (a)	ステレン	メタクリラート	20,000	1.08
C-4 (b)	ステレン	メタクリラート	10,000	1.09
C-5	t. プチルステレン	アクリラート	12,000	1.13
C-6	アルファ-メチルステレン	アクリラート	10,000	1.68
C-7	ステレン	アクリラート	22,000	1.22
C-8	ステレン	メタクリラート	30,000	1.20
C-9	ステレン	メタクリラート	18,000	1.94
C-10	ステレン	メタクリラート	20,000	1.92
C-11	ステレン	メタクリラート	22,000	2.26
C-12	ステレン	メタクリラート	18,000	1.99
C-13	ビニルトルエン	メタクリラート	10,000	1.11
C-14	メタクリル酸メチル	アクリラート	10,000	2.60
C-15	メタクリル酸メチル	ビニル	14,000	1.20
C-16	メタクリル酸メチル	無官能性	7,000	4.10
C-17	ステレン-共-t. プチル ステレン	メタクリラート	10,000	1.09

第 I 表
接着剤実施例

実施例番号	モノマー - 重合部 (PBW)						固有粘度	剪断(分)	剥離N/100 mm
	'A'	PBW	'B'	PBW	'C'	PBW			
1	IOA	95	AA	5	なし	なし	0.71	1	79
2	IOA	90	AA	10	なし	なし	0.78	43	77
3	IOA	90.5	AA	6.5	C-1	3	--	26	66
4	IOA	87.5	AA	6.5	C-1	6	0.87	549	50s
5	IOA	84.5	AA	6.5	C-1	9	0.84	3,234	50
6	IOA	81.5	AA	6.5	C-1	12	0.81	4,474	18-48s
7	IOA	78.5	AA	6.5	C-1	15	--	8.186	0-66vs
8	IOA	73.5	AA	6.5	C-1	20	--	10,000+	4-61vs
9	IOA	88.0	AA	3.0	C-1	9	0.80	158	70
10	IOA	82.0	AA	3.0	C-1	15	--	544PO	50
11	IOA	87.5	AA	6.5	C-2	6	0.79	3,073	59
12	IOA	89.3	AA	4.7	C-3	6	0.58	1,008	67
13	IOA	90	なし	なし	C-4b	10	1.26	20	66
14	IOA	85	なし	なし	C-4b	15	1.27	68	48
15	IOA	80	なし	なし	C-4b	20	1.52	10,000+	37
16	IOA	76	AA	4	C-4b	20	1.63	10,000+	81
17	IOA	81	AA	4	C-4a	15	1.44	10,000+	81
18	IOA	94	AA	2	C-4a	4	1.27	106	72
19	IOA	91	AA	2	C-4a	7	--	642	70

(86)

接着剤実施例(続き)

実施例番号	モノマー - 重合部 (PBW)						固有粘度	剪断(分)	剥離N/100 mm
	'A'	PBW	'B'	PBW	'C'	PBW			
20	IOA	91	AA	5	C-4a	4	--	8,870	92
21	IOA	88	AA	2	C-4a	10	1.25	218	59
22	IOA	88	AA	5	C-4a	7	--	6,460	83
23	IOA	88	AA	8	C-4a	4	1.50	20,000+	90
24	IOA	90	AA	4	C-4a	6	--	3,530	74
25	IOA	89	AA	3	C-4a	8	--	224	74
26	IOA	89	AA	3	C-4a	8	--	674	74
27	IOA	89	AA	3	C-4a	8	--	716	74
28	IOA	88	AA	8	C-4a	4	1.50	20,000+	90
29	IOA	88	AA	8	C-4a	4	1.20	10,000+	74
30	IOA	88	AA	8	C-4a	4	1.05	10,000+	83
31	IOA	89.5	ACM	3	C-4a	7.5	--	602	70
32	IOA	87.5	ACM	2.5	C-4a	10	--	305	50
33	IOA	85.5	ACM	2	C-4a	12.5	--	184	50
34	IOA	83	ACM	2	C-4a	15	--	195	42
35	IOA	93	ACM	3	C-4a	4	--	331	79
36	IOA	91	ACM	2	C-4a	7	--	132	68
37	IOA	84.6	AA	9.4	C-5	6	0.59	215	70
38	IOA	90.5	AA	6.5	C-6	3	0.87	190	53
39	IOA	87.5	AA	6.5	C-6	6	0.83	10,000+	57

(87)

接着剤実施例(続き)

実施例番号	モノマー重量部(PBW)						固有粘度	剪断(分)	剥離N/100mm
	'A'	PBW	'B'	PBW	'C'	PBW			
40	IOA	84.5	AA	6.5	C-6	9	0.75	10,000+	57
41	IOA	89.3	AA	4.7	C-7	6	0.62	20	70
42	IOA	83.6	AA	4.4	C-7	12	0.47	1,292	46
43	IOA	88	なし	なし	C-8	12	0.67	13PO	61
44	IOA	85	AA	3	C-8	12	0.69	145PO	55
45	IOA	82	AA	6	C-8	12	0.74	10,000+	59
46	IOA	87.5	AA	6.5	C-9	6	0.85	1,300	70
47	IOA	87.5	AA	6.5	C-10	6	0.80	10,000+	59
48	IOA	87.5	AA	6.5	C-11	6	0.81	4,159	61
49	IOA	87.5	AA	6.5	C-12	6	1.16	10,000+	55
50	IOA	87.5	AA	6.5	C-13	6	0.81	8,990	59
51	MMA IOA	7 82	AA	5	C-3	6	0.96	10,000+	59
52	LMA IOA	25 64	AA	5	C-3	6	0.72	2,735	66
53	2-EHA	89	AA	5	C-3	6	0.91	4,250	61
54	IOA	90	AA	4	C-2	6	0.99	462PO	66
55	IOA	90	MAA	4	C-2	6	0.65	25PO	53
56	IOA	90	ITA	4	C-2	6	0.54	10,000+	66
57	IOA	92.2	ACM	5.0	C-2	2	0.82	2,950	53

(88)

接着剤実施例(続き)

実施例番号	モノマー重量部(PBW)						固有粘度	剪断(分)	剥離N/100mm
	'A'	PBW	'B'	PBW	'C'	PBW			
58	IOA	90	MACM	4	C-2	6	0.65	672PO	61
59	IOA	90	ACN	4	C-2	6	0.57	32PO	46
60	IOA	90	MACM	4	C-2	6	0.33	2	48
61	IOA	88	AA	6	C-2	6	0.67	755	70
62	IOA	88	AA	6	C-2	6	0.52	585	50
63	IOA	88	AA	6	C-2	6	0.37	396	63
64	IOA	88	AA	6	C-2	6	0.35	203	61
65	IOA	38	AA	6	C-2	6	0.32	131	55
66	IOA	88	AA	6	C-2	6	0.25	9	50
67	IOA	80	なし	なし	C-14	20	0.74	12	53
68	IOA	80	なし	なし	C-16	20	0.37	0.1	0
69	IOA	100	なし	なし	なし	なし	0.79	0.1	0
70	IOA	80	AA	10	C-14	10	0.77	728	61
71	IOA	90	AA	10	なし	なし	0.81	83	83
72	MMA IOA	10 80	AA	10	なし	なし	0.84	298	74 vs
73	IOA	80	AA	10	C-15	10	0.82	440	74
74	IOA	92	AA	4	C-17	4	0.81	170	78

接着性性質に関して略記した提示: s = 術事的; vs = 値めて衝撃的; PO = 急になくなる

(89)

実施例 7 5

モノマー「C-3」(分子量12,000)とモノマー「C-7」(分子量22,000)の3配合物をアクリル酸イソオクチルおよびアクリル酸と共に重合させそして配合せずに使用した「C-3」および「C-7」モノマーを有した接着剤に対し剪断および剥離接着性質を比べた。双方のモノマーはアクリラート-末端ポリスチレンである。これらの接着剤の調製は実施例3-10に記載した手順に従つた。

90

この実施例は順応性アクリル主鎖上の長および短の側頭グラフトの完全に無作為な配置から極めて受容性のあるPAAをつくることができるることを明らかに証明する。

実施例 7 6

C-1に対して記載した技法を使用して約9,000の分子量を有するメタクリラート-末端ポリスチレンポリマー状モノマーを合成した。ステレンモノマー(1628)を1900ml(1463.8)のシクロヘキサンに加えて10重量%溶液をつくりた。第二ブチルリチウムの1.1モル溶液(14.7ml)をモノマー溶液に加えそしてモノマー「C-1」に対して記載したように反応を進めた。ポリスチリルアニオンを5.0mlの新たに蒸留した塩化プロピレンによつてキャップした。30分間の急速攪拌後暗-橙色は黄色に変つたが消失しなかつた。マクロモノマーを5.0ml(5.7g)の新しく蒸留した塩化メタクリロイルで停止させそして前に記載したように沈殿させた。 $M_n = 6669$; $M_w = 8525$; $P = 1.203$ 。

モノマー	「C」モノマー			I.V.	剥離 N/100 mm	
	[A]	[B]	[C-3] [C-7]			
対照	88	6	6	0	1.06	2.245
配合	"	82	6	0	1.02	0.79
					0.74	57
					1.093	50
					1.675	50
					1.603	50
					1.395	53

91

6.0部のビニル-末端ポリマー状モノマー、6.5部のアクリル酸および87.5部のアクリル酸イソオクチルを使用して接着性ターポリマーをつくりた。接着剤の固有粘度は0.78であつた。テープの性質を前に記述したようにして測定した。剪断3183分; 接着性62N/100mm。

この実施例は好ましい環化エチレンキヤップの代りに塩化プロピレンによるキャッピングによつて満足すべきマクロモノマーをつくりうることを示す。

実施例 7 7

無水マレイン酸を停止剤として使つた点を除き「C-1」の方法によつて重量平均分子量7000を有するビニル-末端ポリスチレンポリマー状モノマーをつくりた。 $M_n = 5731$; $M_w = 6898$; $P = 1.203$ 。

15部のポリマー状モノマー、6.5部のアクリル酸および78.5部のアクリル酸イソオクチルを使って接着性ターポリマーをつくりた。剪断は53分、接着性は35N/100mmと測定された。

コポリマー主鎖中にこの無水マレイン酸-末端マクロマーの混入が極めて少なかつたので剪断強さの改良は印象的ではなかつた。

実施例 7 8

臭化アリルを停止剤として使つた点を除き「C-1」の方法によつて重量平均分子量7000を有するビニル-末端ポリスチレンポリマー状モノマーをつくつた。 $\bar{M}_n = 6394$; $\bar{M}_w = 6798$; $P = 1.063$ 。

15部のポリマー状モノマー、6.5部のアクリル酸および78.5部のアクリル酸イソオクチルを使用して接着性ターポリマーをつくつた。剪断を30分、接着性を42N/100mm、I.V.=0.65と測定した。

接着剤コポリマー中にこのアリル-末端マクロマーの混入が極めて少なかつたので剪断強さ改良は極めて限定された。

実施例 7 9

停止剤が塩化ビニルベンジルであつた点を除き「C-1」の方法によつて重量平均分子量7000

を有するビニル-末端ポリスチレンポリマー状モノマーをつくつた。 $\bar{M}_n = 5962$; $\bar{M}_w = 6521$; $P = 1.093$ 。

15部のポリマー状モノマー、6.5部のアクリル酸および78.5部のアクリル酸イソオクチルを使つて接着性ターポリマーをつくつた。剪断は115分と測定された。剥離接着力は35N/100mmであつた。

マクロマーの混入が極少量であつたので剪断強さの改良は極めて控え目であつた。

実施例 8 0

この実施例はメタクリル酸メチルモノマーを予めつくつたポリマー主鎖にグラフト結合することによつて例外的な剪断強さを有する極めて受容しうるPVA生成物を生産することができることを示す。

2段階法の第1段階において、15.68gのアクリル酸イソオクチル、3.2gのメタクリル酸ジメチルアミノエチル、24.0gの酢酸エチルおよび0.48gの「VAZO」触媒を1立黄褐色瓶中で反

応させてポリマー主鎖をつくつた。瓶を窒素でパージし、密封しそして54℃において水浴中の回転保持器中に22時間置いた。4時間追加の反応時間の間、浴の温度を60℃に上げた。その結果生じたポリマー溶液は38.4%の固体物含量および固有粘度0.71を有した。

第2段階において、第1段階からの35.0gのポリマー溶液を6.0gのメタクリル酸メチル、10.0gのトルエンおよび0.5gの9-フルオレノンと温度計、凝縮器、攪拌機および反応混合物の上に酸素雰囲気を除去するためにフラスコのパージに使用する窒素に対する入口を取り付けた1立ガラスフラスコ中で合体させた。フラスコの内容物を2個の15ワット(OE F-15T8 BL)暗光管の紫外線で16時間照射した。溶液の粘度は増加しそして9-フルオレノンの特殊の黄色が消滅して反応が起つたことを示した。グラフト結合した生成物は32.4%の固体物含量の透明溶液中にあつた。生じたポリマーの固有粘度は0.85であつた。この接着剤溶液を37マイクロメータ

ーのポリエステルフィルム上に乾燥厚さ25マイクロメーターで塗布して剥離接着力60Newton/100mmおよび10,000分以上の剪断強さを有する感圧接着剤塗布フィルムを生じた。

実施例 8 1

この実施例は良好な剪断強さおよび良好な接着力はポリマーをポリマー主鎖にグラフト結合することによつて達成できることを示す。

9.4部のアクリル酸イソオクチルおよび6部のアクリル酸の好ましいコポリマー主鎖を酢酸エチル中で標準遊離基法によつて0.61の固有粘度に重合させた。

アニオン重合によつて予めつくつた好ましいグラフト結合ポリマーは約14,000の分子量および1.07の多分散度を有するヒドロキシ-末端ポリスチレンであつた。

ポリマー主鎖(231gの14.9%トルエン溶液)を2.1gの予めつくつたグラフト結合ポリマーおよび0.2gのパラトルエンスルホン酸触媒と合わせた。この混合物を500ml丸底フラスコ中

で24時間加熱還流させそしてエステル化の水を
Dean Stark トランプによつて除去した。生じた
ポリマー接着剤を37マイクロメーターのポリエ
ステルフィルム上に25マイクロメーターの乾燥
厚さに塗布した。これは剥離接着力116 Newton
/100mmおよび剪断強さ624分を有するpsa
塗布フィルム生成物を生じた。

本発明は特殊の実施態様との関係で記載したが、
さらに改良が可能であることを理解すべきである。
例えば、酢酸ビニル、アクリル酸ヒドロキシエチ
ル、メタクリル酸ヒドロキシエチルまたはN-ビ
ニル-2-ピロリドンおよびこれに類するもの
のような適度の量のその他の共重合性モノマーもまた
使いことができる。ここに記載する特許請求の
範囲はこの技術に熟練した人がここに記述された
ところのものと化学的に同等のものとして認める
ところの変化を含む意図である。

第1頁の続き

②發明者 マイクル・リー・ツメイ
アメリカ合衆国ミネソタ州セン
ト・ポール3エム・センター
(番地なし)。

代理人 沢村皓